

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-027112

(43)Date of publication of application : 30.01.2001

(51)Int.Cl.

F01N 3/08

**B01D 53/94**

**B01J 29/072**

F01N 3/28

(21)Application number : 11-198379

(71)Applicant : MEIDENSHA CORP

(22)Date of filing : 13.07.1999

(72)Inventor : KURAMOTO MASAMICHI

OGAWA YUJI

KONDO TAKASHI

OGURA TAKESHI

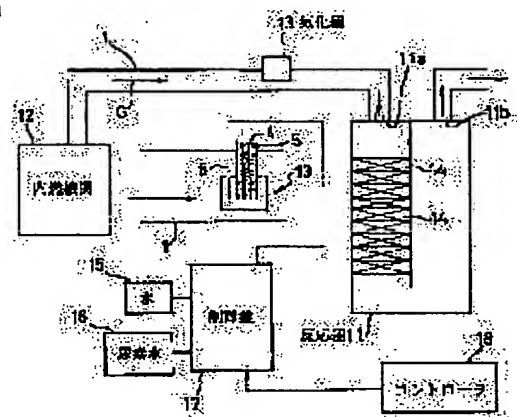
**HABA HOKI**

#### (54) NO<sub>x</sub> REMOVAL SYSTEM

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a NO<sub>x</sub> removal system of which a urea solution used as a reducing agent is decomposed efficiently into ammonium to have high NO<sub>x</sub> removal efficiency; in a NO<sub>x</sub> removal system so as to have a denitrating agent and NO<sub>x</sub> containing gas catalytically reacted under coexistence with the reducing agent.

**SOLUTION:** This device has a carburetor container arranged which is filled with zeolite particles inside a pipe 1 to circulate exhaust gas G for having volume of water to be fed inside the carburetor container so as to have temperature inside the carburetor container always kept in a range between 60° C or higher and 140° C or lower, or 70° C or higher and 120° C or lower to have a liquid transporting pipe 4 and a water pipe 5 adapted to inject a urea solution and water from outside the pipe 1 into inside the carburetor container provided. And urea is decomposed into ammonium as a reducing agent for being exhausted from the carburetor container into inside the pipe 1 to be structure so as to be contacted with a denitration catalyst 14 inside a reactor 11.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

**[Number of appeal against examiner's decision of rejection]**

**[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]**

[Date of extinction of right] :

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-27112  
(P2001-27112A)

(43) 公開日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
F 0 1 N 3/08		F 0 1 N 3/08	B 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/94		B 0 1 J 29/072	A 4 D 0 4 8
B 0 1 J 29/072		F 0 1 N 3/28	3 0 1 C 4 G 0 6 9
F 0 1 N 3/28	3 0 1	B 0 1 D 53/36	1 0 2 Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-198379

(22) 出願日 平成11年7月13日 (1999.7.13)

(71) 出願人 000006105

株式会社明電舎

東京都品川区大崎2丁目1番17号

(72) 発明者 倉元 政道

東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会  
社明電舎内

(72) 発明者 小川 裕治

東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会  
社明電舎内

(74) 代理人 100062199

弁理士 志賀 富士弥 (外1名)

最終頁に続く

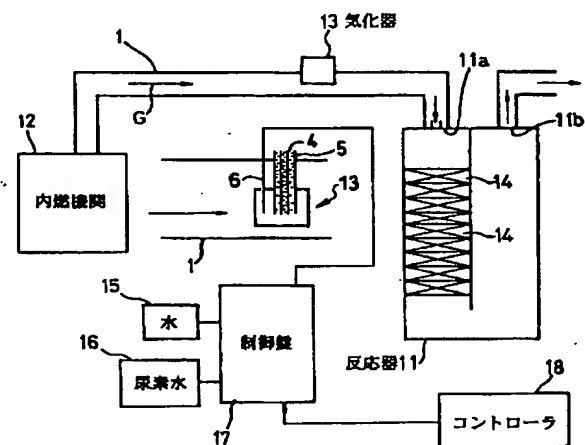
(54) 【発明の名称】 脱硝装置

(57) 【要約】

【課題】 脱硝剤とNO<sub>x</sub>含有ガスとを還元剤の共存下で接触反応させるようにした脱硝装置において、還元剤として用いた尿素水を効率良くアンモニアに分解して脱硝効率を高めた脱硝装置を得ることを目的とする。

【解決手段】 排気ガスGが流通する配管1内にゼオライトの粒子3が充填された気化器容器2を配置し、この気化器容器2内の温度が常時60℃以上で140℃以下、もしくは70℃以上で120℃以下の範囲内にあるように気化器容器内に供給する水量を調節して該気化器容器2内に配管外方より尿素水と水とを注入する液送配管4と水配管5とを設け、尿素を還元剤としてのアンモニアに分解して気化器容器2より配管1内に排出し、反応器1内で脱硝触媒14と接触させるように構成した脱硝装置を提供する。

本発明の実施形態例



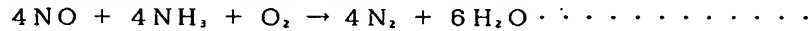
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 排気ガスが流通する配管内にゼオライトの粒子が充填された気化器容器を配置し、気化器容器内に配管外方より尿素水と水とを注入する液送配管と水配管とを設け、排気ガスから供給される熱によって尿素を還元剤としてのアンモニアに分解して気化器容器より配管内に排出し、アンモニアと排気ガスとを混合した後に脱硝触媒と接触させるように構成した脱硝装置において、

上記気化器容器内の温度を測定する温度測定手段を設け、温度測定手段からの測定信号に基づき気化器容器内の温度が常時60℃以上で140℃以下になるように気化器容器内に供給する水量を調節するように構成したことを特徴とする脱硝装置。

【請求項2】 前記気化器容器内の温度が常時70℃以上で120℃以下の範囲内にあるように制御したことを特徴とする請求項1に記載の脱硝装置。

【請求項3】 前記脱硝触媒として、ゼオライトを主原料として該ゼオライトに脱脂、焼成とハニカム成形を行\*



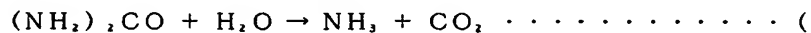
(1)

この反応は還元剤としてアンモニア、炭化水素、一酸化炭素が使用され、特にアンモニアは酸素が共存しても選択的にNO<sub>x</sub>を除去するため、ディーゼル機関等の排気ガス中に含まれているNO<sub>x</sub>の除去に用いて有効である。この反応は脱硝剤としてプラチナ等の貴金属とかアルミナ、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)を主成分とし、添加物としてバナジウム(V)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)等の酸化物とか複塩を含有する触媒が使用される。

【0005】この中でもV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>系触媒は、活性、選択性、耐久性の面で有効とされており、前記NO<sub>x</sub>以外にSO<sub>x</sub>とか、ダスト含有量の多い排気ガスに対しても運転実績を示している。

【0006】

※



2)

しかしながら分解条件によって尿素がアンモニアに分解せずに他の高融点物質(シアヌル酸、メラミン、イソシアヌ酸等)に変化してしまい、分解効率が低下するとともに有害な物質が生じてしまうケースがあり、コスト及び安全性の面での問題点が生じる惧れがある。

【0009】本発明は上記に鑑みてなされたものであって、尿素水を分解する際に高融点物質とか有害な物質が生じることがなく、尿素水を効率良くアンモニアに分解して脱硝効率を高めた脱硝装置を得ることを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するために、排気ガスが流通する配管内にゼオライトの

\* して触媒担体を作製し、この触媒担体にコバルトを担持させた脱硝触媒を用いたことを特徴とする請求項1又は2の何れか1項に記載の脱硝装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は内燃機関等における排気ガス中に含まれている窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)を除去するための脱硝装置に関するものである。

【0002】

10 【従来の技術】従来からNO<sub>x</sub>処理技術は種々の分野で必要とされており、一般的な処理方法として排煙脱硝技術として実用化されている。この排煙脱硝技術は乾式法と湿式法に大別されるが、現在では乾式法の一つである選択接触還元法が技術的に先行しており、有力な脱硝方法として注目されている。

【0003】上記選択接触還元法の主反応は以下の通りである。

【0004】

※【発明が解決しようとする課題】前記選択接触還元法は簡単なシステムでNO<sub>x</sub>を処理することができて、高脱硝率が得られ、しかもNO<sub>x</sub>を無害な窒素ガス(N<sub>2</sub>)と水分(H<sub>2</sub>O)に分解することができるので、廃液処理が不要であるという利点を有している。還元剤としてアンモニアガスとかアンモニア水が使用されているが、アンモニアは高価であるため、コストの面から尿素水を使用する方法が検討されている。

30 【0007】尿素水を還元剤として使用する場合には、通常下記の(2)式に示したように、尿素水を加熱蒸発させることによって尿素を分解し、還元剤としてアンモニアを発生させる手段が用いられる。

【0008】

粒子が充填された気化器容器を配置し、気化器容器内に配管外方より尿素水と水とを注入する液送配管と水配管とを設け、排気ガスから供給される熱によって尿素を還元剤としてのアンモニアに分解して気化器容器より配管内に排出し、アンモニアと排気ガスとを混合した後に脱硝触媒と接触させるように構成した脱硝装置において、上記気化器容器内の温度を測定する温度測定手段を設け、温度測定手段からの測定信号に基づき気化器容器内の温度が常時60℃以上140℃以下になるように気化器容器内に供給する水量を調節するようにした脱硝装置を提供する。

50 【0011】更に請求項2により、前記気化器容器内の温度が常時70℃～120℃の範囲内にあるように制御

する例を提案する。

【0012】脱硝触媒として、ゼオライトを主原料として該ゼオライトに脱脂、焼成とハニカム成形を行って触媒担体を作製し、この触媒担体にコバルトを担持させた脱硝触媒を用いる。

【0013】かかる脱硝装置によれば、尿素水を液送配管から気化器容器に注入し、同時に水配管から適量の水を注入することにより、気化器容器内の温度が常時60℃以上140℃以下になるように水量を調節すると、排気ガスから供給される熱とゼオライトの分解作用によって尿素が分解され、還元剤としてのアンモニア(NH<sub>3</sub>)と二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)が生成する。このアンモニアと二酸化炭素は、気化器容器に開口された孔部から排気ガスの配管内に流出し、排気ガスと混合されて次段の反応器内で脱硝触媒と接触し、選択接触還元法に基づいて窒素酸化物が除去される。

【0014】又、気化器容器内の温度が常時60℃以上140℃以下、もしくは70℃以上120℃以下になるように水配管に流入する水量を調節することによって尿素が過剰に昇温することがなく、尿素を効率良くアンモニアに分解することができるとともに、尿素の固化及び固化による液送配管の詰まりが防止されるという作用が得られる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下本発明にかかる脱硝装置の具体的な実施形態例を説明する。本発明の基礎となる尿素的分解特性は、本願出願人が先に提案した特願平9-50804号の図5、図6により説明したため、詳細な説明の重複は避けるが、基本原理は以下の通りである。即ち、視差熱天秤を使用して尿素を毎分50℃の速度で急激に昇温した場合の熱重量変化(TG, %)から、尿素的の約71.5%は熱により直接気化され、約28.5%が高融点物質であるメラミン、シアヌル酸に変化する。

【0016】又、反応熱(DTA)の変化から、尿素的の融点135℃を越えた136℃から尿素が蒸発して、162℃を超えた温度で高融点物質が生成する。従って尿素水をノズルなどを用いて約350℃~450℃の高温下にある排気ガスの配管中に噴霧した場合には、加熱反応によって尿素が気化したり高融点物質に変化してしまい、尿素的の無駄が生じることが懸念される。

【0017】他方で一般にゼオライトは従来から触媒の担体として用いられているアルミニウムとシリコンの酸化物を主体に構成された物質であり、このゼオライトには5~10Å(オングストローム)程度の細孔が形成されている。該ゼオライト粉末と尿素を混合すると、尿素水を毎分50℃の速度で急激に昇温した場合でも高融点物質の生成割合が約16%に低下し、ゼオライトが尿素的の分解を促進する作用があることが判明した。

【0018】その理由として、尿素は極性の強い物質であるためゼオライトの表面に吸着し、ゼオライト表面で

アンモニアと炭酸ガスに分解するためである。この尿素水を毎分2℃のゆっくりした速度で昇温した場合は、高融点物質の生成割合が約6%とさらに低下し、尿素的の分解が終了するための反応時間が確保されて、高融点物質が生成する温度になるまでに尿素が分解される。

【0019】従って排気ガス中に尿素水を注入する際に、上記のような高融点物質が生成されない温度条件が確保されるならば、尿素を効率良くアンモニアに分解することができるが、一般の還元剤の噴霧手段として採用されているノズルを用いて尿素水を直接排気ガス中に噴霧した場合には、水が先に気化してしまい、前記式(2)で示した反応は生じない。

【0020】そこで本実施形態例では、尿素水を効率良くアンモニアに分解するために、この尿素水の気化器を用いた脱硝装置を実現している。図1により本発明にかかる脱硝装置の具体例を説明すると、図中の11は密閉型の反応器、12はディーゼルエンジン等の内燃機関であり、11aは内燃機関12から導出された配管1内を流れる排気ガスGの反応器11への導入部、11bは同排出部である。

【0021】配管1の中途部には、詳細は図2により説明する気化器13が配置されている。15は水タンク、16は尿素水のタンクである。

【0022】反応器11の内部には、ハニカム状に形成された脱硝触媒14、14が積層配置されている。脱硝触媒14、14としてはゼオライト(ZSM-5)を主原料として該ゼオライトに脱脂、焼成とハニカム成形を行って触媒担体を作製し、この触媒担体にイオン交換によりコバルトを担持させた脱硝触媒を用いた。

【0023】17、18は例えば内燃機関12の負荷状況、排気ガス中のNO<sub>x</sub>量等に応じた尿素水供給量の調節、気化器13内の温度測定信号による水供給量の調節、尿素水16及び水15の供給量等の制御及び各種設定と操作を行う制御盤とコントローラである。

【0024】尚、図1中には、気化器13に対する水と尿素水の供給量制御機構を明示するため、気化器13の拡大図とともにその制御機構の構成を、図中の中央部分に別途に取り出して表現してある。

【0025】図2により前記気化器13の具体的な構成を説明する。1は前記内燃機関12から導出された排気ガスGの配管であり、この配管1内の任意の位置には、前記気化器13を構成する気化器容器としてポット2が配置されている。このポット2の上壁面には、気化したアンモニアガスを排出させるための多数個の孔部2a、2aが開口されており、ポット2内にはゼオライトの粒子3、3が充填されている。

【0026】4は尿素水をポット2内に注入するための液送配管であり、5は水配管である。この液送配管4と水配管5は、内方に液送配管4を挿入した2重管構造として構成されていて、この2重管が排気ガス用の配管1

10

20

30

40

50

を貫通して外方からポット2内に挿通されている。6はポット2内の温度を測定する温度測定手段として、配管1の外方からポット2内に挿通された熱電対である。

【0027】上記液送配管4と水配管を2重管構造とした理由は、液送配管4中で尿素水が排気ガスGにより過剰に加熱されることによって生じる尿素の固化を予防し、液送配管4の詰まり現象を防止するためである。

【0028】かかる図1の脱硝装置によれば、内燃機関12から発生する排気ガスGに、気化器13から尿素水の分解によって生成したアンモニアガスが流入し、排気ガスと混合された後、反応器11の導入部11aから反応器11内に送り込まれ、脱硝触媒14、14を通過する。この時、選択接触還元法の主反応（前記の1式を参照）に基づいて、排気ガスG中に含まれている窒素酸化物（ $\text{NO}_x$ ）が均一な脱硝反応により除去され、排出部11bから外方に放出される。

【0029】このような動作時において、気化器13において尿素水を液送配管4からポット2に注入し、同時に水配管5から適量の水を注入して、温度測定としての熱電対6の測定信号に基づいて気化器容器内2の温度が常時60℃以上140℃以下、もしくは70℃以上で120℃以下の範囲内にあるように制御することにより、前記（2）式に基づいて尿素が分解され、還元剤としてのアンモニア（ $\text{NH}_3$ ）と二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）が生成する。

【0030】このアンモニアと二酸化炭素は、ポット2の上壁面に開口された孔部2a、2aから排気ガスGの配管1内に流出する。そして排気ガスGと混合された後、流下して図1に示す反応器11内の脱硝触媒14と接触する。

【0031】上記の説明において、尿素のアンモニアへの分解が60℃から行われることが確認されており、150℃を超える温度では高融点物質が生成されることが考えられる。従って本発明の場合には、気化器容器内2の温度が60℃以上150℃以下とすることが好ましく、更には60℃以上で140℃以下の範囲内でも実用上の問題は生じない。

【0032】この温度制御は水配管5より供給する水量のコントロールにより行われ、ポット2内の温度が過剰に昇温することが防止され、高融点物質の生成を防いで尿素を効率よくアンモニアに分解できるとともに、尿素の固化に起因する液送配管4の詰まり現象が生じることも防止できる。

【0033】図3は本実施形態例に基づく還元剤注入方式による脱硝特性変化を比較例とともに示すグラフであり、図中に示したそれぞれの気化器温度での尿素注入量と反応器11出口の $\text{NO}_x$ 濃度との関係を示している。実験は100kWのディーゼルエンジン発電機と脱硝装置を接続する配管中に尿素水を注入して行った。図3の横軸はディーゼルエンジンから排出される排気ガスG中

への尿素／反応器11入口 $\text{NO}_x$ 濃度比として示している。

【0034】図3中のライン（A）は気化器容器内2の温度を90℃でコントロールした本発明の例であり、ライン（B）は比較例として尿素水を配管中にノズルから直接噴霧した例である。又、他の比較例として気化器容器内2の温度を50℃～170℃まで変化させた場合の出口の $\text{NO}_x$ 濃度をそれぞれ示している。

【0035】尿素と $\text{NO}_x$ の理論反応は、 $\text{NO}_x$ が1に対して尿素が0.5であるが、本実施例で採用した気化器を使用すると、尿素注入量と脱 $\text{NO}_x$ 濃度比がほぼ直線的な相関を示し、理論通りの反応が進行していることが確認できた。又、ノズルから尿素水を配管中に直接噴霧したライン（B）は十分な脱硝特性が得られていないことが判明した。

【0036】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明によれば尿素水と水とをゼオライトの粒子が充填された気化器容器に注入することにより、排気ガスから供給される熱によって尿素が分解され、還元剤としてのアンモニアが生成して排気ガスと混合され、反応器内の脱硝触媒に流入し、選択接触還元法に基づいて窒素酸化物を除去することができる。特に気化器容器内の温度が常時60℃以上140℃以下、もしくは70℃以上120℃以下になるように調節することによって尿素を効率良くアンモニアに分解することができるとともに、尿素の固化及び固化による液送配管の詰まりが防止されるという効果が得られる。

【0037】又、尿素を効率良くアンモニアに分解し、アンモニアをガスの状態で排気ガスに供給することにより、排気ガスと還元剤との混合が良好に行われ、気化器から反応器までの配管の長さを大幅に短縮することができ、脱硝装置を小型化することが可能となるとともに尿素及び分解したアンモニアのリークは皆無となり、環境面でも好ましい結果が得られる。

【0038】特に本発明では、還元剤として従来使用されている高価なアンモニアガスとかアンモニア水を使用しなくてもよい、コストの面からも有効である。従って尿素水を分解する際に高融点物質とか有害な物質が生じることがなく、尿素水を効率良く、しかも低コストでアンモニアに分解して排気ガスに供給することができる脱硝装置が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による脱硝装置の実形態例を全体的に説明するための概略図。

【図2】本発明の脱硝装置で用いた気化器の構成を示す概略図。

【図3】本実施形態例に基づく還元剤注入方式による脱硝特性変化を比較例とともに示すグラフ。

【符号の説明】

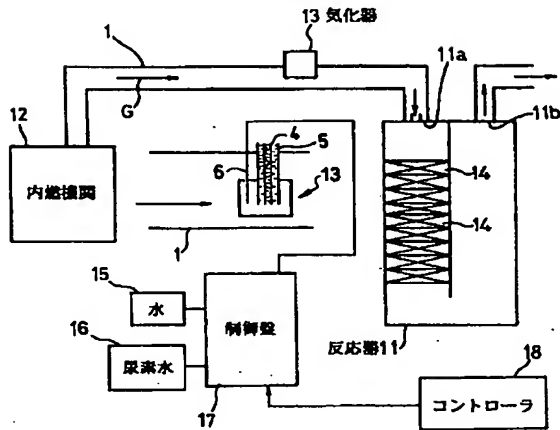
- 7
- 1…(排気ガスGの)配管  
2…(気化器容器としての)ポット  
2a…孔部  
3…ゼオライトの粒子  
4…(尿素水の)液送配管  
5…水配管  
6…熱電対  
11…反応器  
11a…導入部

- \* 11b…排出部  
12…内燃機関  
13…気化器  
14…脱硝触媒  
15…水  
16…尿素水  
17…制御盤  
18…コントローラ

\*

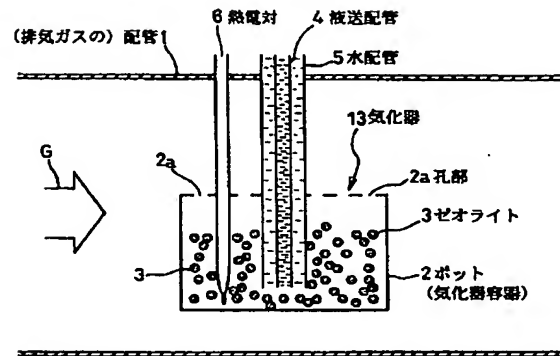
【図1】

本発明の実施形態例

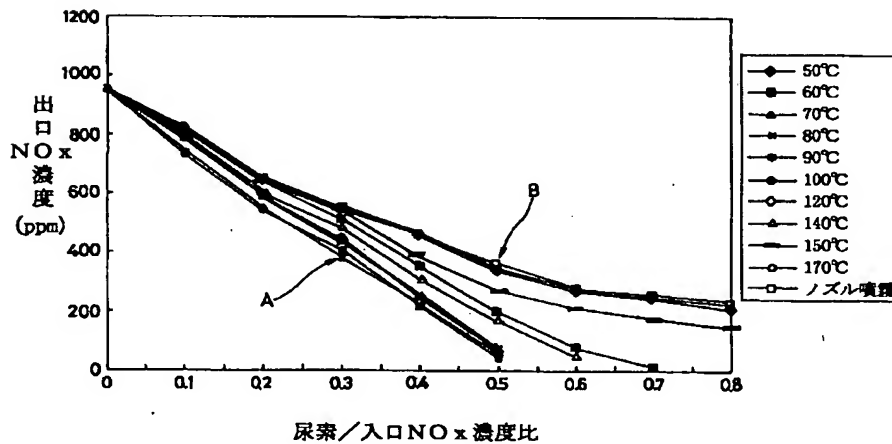


【図2】

気化器の構造例



【図3】

それぞれの気化器温度での尿素注入量と出口NO<sub>x</sub>濃度との関係

## フロントページの続き

(72)発明者 近藤 高史  
東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会  
社明電舎内  
(72)発明者 小掠 健  
東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会  
社明電舎内  
(72)発明者 羽場 方紀  
東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会  
社明電舎内

F ターム(参考) 3G091 AA18 AB04 BA14 CA17 DB10  
EA15 EA20 EA22 GA06 GB01W  
GB09X  
4D048 AA06 AB02 AB03 AC04 BA11X  
BA37X BB02 CA01 CC38  
DA01 DA02 DA03 DA20  
4G069 AA03 BA07A BA07B BB02A  
BB02B CA03 CA08 CA10  
CA13 DA06 EA18 ZA11B